

ends of reproducible dia., which is constant over the tinned length and is not greater than the dia. of the insulated wire, are produced. Such tinned ends are advantageous in the prodn. of clamped electrical connections.

0/8

Title Terms: TINNED; INSULATE; WIRE; END; WITHDRAW; CUT; INSULATE; END; SECTION; HOLD; WIRE; STRAND

Derwent Class: M13; P55; V04

International Patent Class (Additional): B23K-001/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): M13-A; M23-A

Manual Codes (EPI/S-X): V04-A04C; V04-P09

? e pn=de 2131369

Ref	Items	Index-term
E1	1	PN=DE 2131366
E2	1	PN=DE 2131367
E3	0	*PN=DE 2131369
E4	1	PN=DE 2131371
E5	1	PN=DE 2131374
E6	1	PN=DE 2131377
E7	1	PN=DE 2131379
E8	1	PN=DE 2131383
E9	1	PN=DE 2131384
E10	1	PN=DE 2131385
E11	1	PN=DE 2131391
E12	1	PN=DE 2131392

Enter P or PAGE for more

? e pn=jp 55097231

Ref	Items	Index-term
E1	1	PN=JP 55097229
E2	1	PN=JP 55097230
E3	1	*PN=JP 55097231
E4	1	PN=JP 55097232
E5	1	PN=JP 55097233
E6	1	PN=JP 55097234
E7	1	PN=JP 55097235
E8	1	PN=JP 55097236
E9	1	PN=JP 55097237
E10	1	PN=JP 55097238
E11	1	PN=JP 55097239
E12	1	PN=JP 55097240

Enter P or PAGE for more

? s e3

S2 1 PN='JP 55097231'

? t 2/9/1

2/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002545041

WPI Acc No: 1980-63068C/ 198036

Denitration of waste gas - by treating with ammonia and hydrogen peroxide

AM

in absence of catalyst, then contacting with metal oxide catalytic layer

Patent Assignee: HITACHI LTD (HITA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 55097231	A	19800724			198036	B

Priority Applications (No Type Date): JP 794846 A 19790122

Abstract (Basic): JP 55097231 A

Ammonia and H₂O₂ are added to the gas at >=400 degrees C and N oxides are reduced and decomposed into water and nitrogen in the absence of catalysts. Gas left after the process is passed through a metal oxide type catalytic layer, so that the N oxides which remain can be reacted with ammonia. The H₂O₂ is introduced in several stages.

Waste gas from combustion process can be reduced and decomposed with high efficiency.

Title Terms: DENITRATION; WASTE; GAS; TREAT; AMMONIA; HYDROGEN; PEROXIDE; ABSENCE; CATALYST; CONTACT; METAL; OXIDE; CATALYST; LAYER

Derwent Class: E36; J01

International Patent Class (Additional): B01D-053/34

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-E; E31-H01; E31-H02; E32-A; J01-E02; J01-E02D; N02; N03

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C800 C730 C108 C107 C307 C803 C802 C807 C804 C801 C520 N050 N060
N160 Q431 M720 M411 M902

02 C800 C730 C500 N060 N160 Q431 M782 Q508 R010 M411 M902

03 C800 C730 C101 C408 C802 C807 C805 C804 C801 C550 N050 N160 Q431
M782 Q508 R010 M411 M902

? logoff

17sep02 15:39:06 User271967 Session D141.2

Sub account: 2678.2005-001 PPK/CAS

⑨ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭55—97231

⑤ Int. Cl.³
B 01 D 53/34

識別記号
129

序内整理番号
6675—4D

④ 公開 昭和55年(1980)7月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

④ 脱硝法

② 特願 昭54—4846

② 出願 昭54(1979)1月22日

② 発明者 小豆畑茂

日立市幸町3丁目1番1号株式
会社日立製作所日立研究所内

② 発明者 菅沼孝夫

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

② 発明者 秋元秀敏

日立市幸町3丁目1番1号株式

会社日立製作所日立研究所内

② 出願人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5
番1号

② 代理人 弁理士 高橋明夫

明細書

発明の名称 脱硝法

特許請求の範囲

1. 400℃以上のガス濃度領域にアンモニアと過酸化水素を添加し、無触媒下で窒素酸化物を還元と水とに還元分解した後、そのままのガスを金属性化合物系触媒層を通して、更に焼つた窒素酸化物とアンモニアを反応させるアンモニア還元脱硝法において、過酸化水素を多段に注入し、かつ触媒層を多分割して設置することを特徴とする脱硝法。

発明の詳細な説明

本発明は燃焼排ガス中の窒素酸化物(NOx)の除去法に係り、特に還元剤を添加してNOxを無触媒下で還元分解した後、さらに触媒層を通して還元分解する高効率のNOx除去法に関する。

固体触媒を使用せずにNOxと還元剤を反応させる気相還元法としては、アンモニアを還元剤に用いる方法が良く知られている。しかしながらこの方法では、NOx還元に必要な反応温度が800

℃以上と高く、既存の燃焼装置、たとえばボイラ、ガススターバンへの適用を考えた場合、高溫ガスの滞留時間が短かいこと、アンモニアの燃焼ガスへの均一拡散が十分達成しにくいくことなどの燃焼条件から生ずる種々の問題点がある。特にガススターバンにおいては、脱硝反応装置はタービン直後にあり、容積上本現状方式の適用は不可である。これらの問題を解決するために、低溫触媒における気相還元法の開発が進められている。この一方で、アンモニアと過酸化水素を添加する気相還元法がある。この脱硝装置は比較的低溫触媒においても、過酸化水素により、予めアンモニアを活性な化学種、例えばアミノラジカル、イミノラジカル等と分解し、これらの活性化学種によりNOxを還元分解することにある。本脱硝法により、有効な脱硝反応速度を400℃近傍の低溫触媒まで拡張することが可能となつた。本脱硝において、排ガス中のNOxを効果的に還元分解するためには適切なアンモニアの量は、アンモニアとNOxのモル比(アンモニア/NOx)にして、

(1)

(2)

0.3～1.0程度であり、經濟性および未反応アンモニアの流出防止を考えれば0.5～3程度が好ましい。過酸化水素の添加量は、アンモニアの分解に要する量であり、アンモニアと過酸化水素のモル比にして、0.3～1程度である。

しかしながら、アンモニア・過酸化水素気相還元法においては、過酸化水素によりNOが酸化され、生成するNO₂がアンモニアを酸化してNOを生成するために、アンモニア量が少ないと脱硝率が低くなり、また脱硝率を高くするために過剰にアンモニアを添加すると、未反応のアンモニアが流出するという欠点を有する。

この問題に対しても、アンモニア・過酸化水素による気相還元法とアンモニアによる接触還元法を組合せることにより、前述した如き、アンモニア・過酸化水素気相還元法の欠点を補い、高性能かつ脱出アンモニアを低減する脱硝プロセスが開発されている。このプロセスは、アンモニア・過酸化水素法により脱硝を行い、さらにガス温度が800～250℃にある間に触媒層を設置すること

により、前段で流出する未反応アンモニアにより残りのNO_xを触媒層で接触還元分解し、脱硝率の向上と脱出アンモニアの低減を図るものである。

前述したように、アンモニア・過酸化水素気相還元法においては、NOが還元脱硝されると同時に一部のNOは過酸化水素によりNO₂に酸化され脱硝率低下の原因となつてゐる。一方、本発明者らは、アンモニアによる接触還元脱硝法においては、NOよりもNO₂とアンモニアの反応が非常に早く、触媒層ではNO₂のほとんどがNOもしくはN₂へと還元されること、更にNOとアンモニアを反応させるよりもNO_x(NOとNO₂の混合)とアンモニアの方が反応しやすく、NOよりもNO_xとして処理した方が高い脱硝率が得られることを実験的に確認した。

本発明の目的は、前述のアンモニア・過酸化水素気相還元法並びにアンモニア接触還元法の特徴を組み、両者の組み合せからなる脱硝プロセスの性能を更に向上する方法を提供するにある。

本発明の要点は、過酸化水素と触媒を多段に入もししくは設置することにある。即ちアンモニア・過酸化水素法により脱硝した後触媒によつてNO_xを処理し、この触媒過後更に過酸化水素を注入して気相で脱硝し、また触媒によつて処理することにある。

この方法によれば、気相で脱硝する際に生成するNO₂の効果によつて触媒の脱硝性能を向上させ、また触媒過後ではNO₂がほとんど消失していることを利用して、過後後のガス中に過酸化水素を注入することにより、気相で効率的に脱硝し、また生成するNO₂により触媒での性能を向上させることができるために、従来の組み合せプロセスよりも、脱硝性能を大巾に向上できる。

本発明を実施するに際しては、各段の触媒間の間隔はガスの滞留時間に換算して少くとも0.1秒以上、好ましくは0.5秒以上であることが望まれる。また各段の触媒層を多くし過ぎると本発明の効率は低くなり、各段の触媒層は脱硝率が80%以下、好ましくは50%以下程度得られる性が良

い。

以下に、本発明の具体的な実施例を発送用ガスターピンの場合について、図のフローシートによつて詳述する。通常の発送用ガスターピンは空気圧縮機、燃焼室、ターピン、增速機、排気ダクト4、煙突から構成される。第1段には、この中の排気ダクトだけを示した。ターピンで仕事を行えた燃燒ガス温度は通常450～600℃、取締分圧1.4～1.6kg、NO_x濃度は100～200ppm(うち約95%以上はNO)である。ターピンを出た排気ガスはダクト4を経て煙突から大気に放出されるが、ガス量が多いためにダクト内での温度の降下はほとんどない。かかる排気ガス7中にアンモニアノズル1、過酸化水素ノズル2によりそれぞれアンモニアと過酸化水素を添加することにより排気ガス中のNO_xは気相で分解する。そしてその下流に設置された触媒反応器5を通過することにより前段の気相還元における残存NO_xと未反応NH₃を接触還元せしめてさらに脱硝を行う。更に下流において過酸化水素ノズル

3により過酸化水素を添加した触媒反応器6を設置する。

次に、第1図のフローシートをもとに、モデルテストを行つた実施例を示す。

モデルテストは軽油燃焼でその520~540tの排ガス $1000 \text{Nm}^3/\text{hr}$ を $300 \times 300 \text{mm}$ SUS製矩形ダクトを通過せしめて行つた。燃焼排ガス中ガス組成はNO_x 98 ppm, NO₂ 3 ppm, O₂ 14~16%である。本実験では、ガスのサンプル管8, 9, 10, 11, 12を第1図のように取り付け、化学発光式NO_x/NO分析計によりNO_x濃度を測定した。また本実験で使用した触媒は液化チタン、酸化タングステンから成るものであり、触媒層5, 6間の距離は4mである。燃焼ガス中に注入したNH₃は250 ppmである。実験結果を表1に示した。

サンプル管		サンプル管	サンプル管	サンプル管	サンプル管	サンプル管
1	2	3	4	5	6	7
1	19 ppm	31 ppm	45 ppm	45 ppm	45 ppm	101 ppm
2	34 ppm	45 ppm	45 ppm	45 ppm	45 ppm	101 ppm
3	28 ppm	101 ppm				

表 1

(7)

(8)

テスト瓶1は触媒層5, 6にそれぞれ 0.05m^3 の触媒をつめ、ノズル2, 3からそれぞれ50 ppm, 20 ppm相当のH₂O₂を注入した時の各サンプル位置でのNO_x濃度を測定した結果である。

テスト瓶2はテスト瓶1と同一条件下、ただしノズル3からはH₂O₂を注入しなかつた場合の結果である。

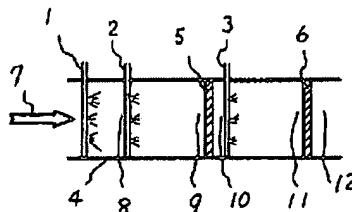
テスト瓶3は触媒層5に 0.1m^3 の触媒を充填して触媒層6を取り外し、H₂O₂もノズル2からだけ、50 ppm相当分を注入した結果である。

表1の実験結果から、本発明の多段の脱硝プロセスの効果は明白であり、本発明により高い脱硝率を得ることができる。

図面の簡単な説明

図は本発明の実施例のひとつを示す。

1…アンモニアノズル、2…過酸化水素ノズル、3…過酸化水素ノズル、4…排気ガスダクト、5…触媒層、6…触媒層、7…排気ガス、8, 9, 10, 11, 12…サンプル管。



(9)